

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-104568

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
H01L 41/08
H01L 41/24

(21)Application number : 06-236746

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1994

(72)Inventor : TAKAHASHI KEIICHI
NISHIDA MASAMITSU
KUGIMIYA KOICHI

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve sinterability, to enable sintering even at a low temp. and to obtain piezoelectric ceramic having a controlled fine structure by using powdery starting material for sintering having a specified particle diameter and a specified particle size distribution.

CONSTITUTION: This piezoelectric ceramic has 0.5-5 μ m average grain size and 90-100% of the grains are within the range of 0.5-5 μ m. In order to produce this piezoelectric ceramic, fine powder having \leq 0.4 μ m average particle diameter and a particle size distribution in which particles whose size is 2-5 times the average particle diameter account for 7-10wt.% is used as powdery starting material for sintering. This piezoelectric ceramic increases its relative permittivity and electromechanical coupling factor in accordance with the increase of the density while reducing the elastic compliance. As a result, the piezoelectric constant is increased and the piezoelectric characteristics can be improved.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104568

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49				
H 0 1 L 41/08				
41/24				
			C 0 4 B 35/ 49	B
			H 0 1 L 41/ 08	Z
			審査請求 未請求 請求項の数 8	OL (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-236746

(22) 出願日 平成6年(1994)9月30日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 ▲たか▼橋 慶一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 西田 正光

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 釘宮 公一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低温で焼結でき、焼結性がよく、その微細構造を制御したような圧電セラミックスとその製造方法を提供する。

【構成】 圧電セラミックス粉末として組成がPb0.9Sr0.1(Mg1/3Nb2/3)0.255Ti0.38Zr0.365O3の仮焼粉末を媒体攪拌ミルを用いて、直径0.6mmのジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤及び水を加え、平均粒子径約0.2μmに粉碎したのち乾燥させ、造粒した。この粉末を、金型を用いて直径13mm、厚さ約1mmの円板状の成形体を作製し、通常の焼成温度よりも低温で2時間焼成し、微細構造を制御した圧電セラミックスを製造した。

【効果】 本発明の構成の圧電セラミックスでは、媒体攪拌ミルによる微粉碎により焼成温度を低下させ微細構造を制御することにより、圧電セラミックスの圧電特性を向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミックスの平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、かつ粒径の分布が90%から100%の割合で前記範囲である $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の間に分布する圧電セラミックス。

【請求項2】請求項1記載のセラミックスであり、かつ平均粒径が $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、かつ粒径の分布が90%から100%の割合で前記範囲である $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の間に分布する圧電セラミックス。

【請求項3】請求項1または、請求項2記載のセラミックスであり、かつ組成が一般式 $\text{Pb}1-x\text{Sr}x$ ($\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3$) ATiBZrCO_3 または、 $\text{Pb}(\text{Ni}1/3\text{Nb}2/3)\text{ATiBZrCO}_3$ で示され、(但し $A+B+C=1$)

$0.200 \leq A \leq 0.500$

$0.200 \leq B \leq 0.400$

$0.100 \leq C \leq 0.500$

$0.005 \leq x \leq 0.200$

を満足する基本組成に対し、副成分として、希土類元素の酸化物から選ばれた1種を0.01~0.5重量%、及び、 Fe_2O_3 を0.01~0.5重量%添加含有してなることを特徴とする圧電セラミックス。

【請求項4】粉体の平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、前記粉体の粒度分布が前記平均粒子径の2倍から5倍の大きさの粒子の割合を7重量%から10重量%含むことを特徴とする微粉体を焼結前原料粉体として用いる前記請求項1~3のいずれかに記載の圧電セラミックスの製造方法。

【請求項5】微粉体の作製方法が媒体攪拌ミルを用いた粉碎方法を用い、かつ媒体攪拌ミルの玉石の直径が0.1から0.8mmで、かつ粉碎溶液を粉体の湿式成型時の媒液と同じとしたことを特徴とする製造方法請求項4記載の圧電セラミックスの製造方法。

【請求項6】セラミックスが鉛系圧電材料であることを特徴とする圧電セラミックスであり、かつ構成元素の酸化物、炭酸化物又は硝酸化物等が水と反応して溶液の水素イオン濃度を変えるような粉体を原料として用いるような圧電セラミックスのうち、請求項4または5記載の作製方法を用いて作製される圧電セラミックスの製造方法。

【請求項7】粉体媒液の体積が粉体の真の体積の1倍から4倍の量でかつ分散剤を添加して粉碎することを特徴とする請求項4または5記載の微粉体を得る粉碎方法を用いる圧電セラミックスの製造方法。

【請求項8】分散剤が粉体媒液の水素イオン濃度を一定に保ち、pH値で7.4から8.6の間を示すようなスラリーとするような特徴を有する分散剤であることを特徴とする請求項7記載の粉碎方法を用いる圧電セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、圧電セラミックス及び電歪セラミックスに関するものであり、また、本発明は、精密機械の位置決め、ビデオオートトラッキング用圧電アクチュエーター、セラミックフィルタ、セラミック発振子等の圧電素子、赤外線センサー、リニアアレイセンサー等の焦電素子、等の用途に用いることができる圧電セラミックス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】強誘電性セラミックスあるいは圧電セラミックスとしては、従来より $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 二成分系、 $\text{Pb}(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)x\text{Ti}y\text{Zr}z\text{O}_3$ 三成分系、 $\text{Pb}(\text{Zn}1/3\text{Nb}2/3)\text{A}(\text{Sn}1/3\text{Nb}2/3)\text{BTiCZrD03}$ 四成分系組成等より成るセラミックス材料がある。これらの従来のセラミックス材料は、その構成成分がほとんど全部がセラミックスであり、原料あるいは仮焼粉末を所定の形状に成形したのち、高温で焼成して作製される。これら従来の圧電セラミックスでは成分の組成比を選ぶことにより用途に応じて種々の特性の圧電セラミックスが作製され、アクチュエーター、セラミックフィルタ、圧電ブザー、圧電点火栓、超音波振動子などの用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような従来の圧電セラミックスは、その作製上 PbO の蒸発や2次相の生成などが免れず、十分その材料系が持つ特性を示すセラミックスが得られていなかった。とくに焼結性を阻害するような元素例えば Sr 等のアルカリ土類元素を含む場合などでは十分緻密な焼結体を得られず、その材料が持つ特性を十分発揮することは、困難であった。そこで、その焼結性を向上させ、微細な構造を制御することは、優れた特性を持ったセラミックスを得るために必要なことである。

【0004】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、圧電セラミックスの焼結性を上げ、低温でも焼結でき、その微細構造を制御したような圧電セラミックスとその製造方法を確立することを本発明の目的とする。また、その際粉体の作成プロセス中に用いるスラリーに関してそのゲル化を防ぐことなども重要である。よって、上記の問題を解決した製造法の確立も本発明の目的である。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために本発明は、圧電セラミックスの平均結晶粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 以下であり、均一な組織よりなるようにする。また、その気孔率が3%以下であり、その分布が均一な組織を持つようにする。

【0006】また、圧電セラミックスを製造するに際して、焼結前の原料粉体の平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下になるように調整する。また、原料粉末の粉碎の際そのスラリーの濃度を十分大きくしたままスラリーとしての流

動性を有する程度の粘度を保ち、pHを9以上に上げないような分散剤を用いることにより、効率のよい微粉砕を行った。

【0007】

【作用】前記本発明の第1の発明の圧電セラミックスの構成によれば、圧電セラミックスの密度の向上にともなう弾性コンプライアンスが下がりながら、比誘電率及び電気機械結合係数の向上がみられ、結果として圧電定数の値が大きくなり、圧電セラミックスの圧電特性を改良することができる。

【0008】また、前記本発明の第2の発明の圧電セラミックスの構成によれば、粒径の微小化にともなう、圧電セラミックスの耐圧が上昇し、高電界印加時の圧電セラミックスの圧電特性を改良することができる。特に高電界時まで電界歪特性が劣化しない変位量の大きなアクチュエータ材料として利用できる。

【0009】次に前記本発明の第4～第8の発明の圧電セラミックスの製造方法によれば、原料粉体の微小化が可能となり、前記第1～第3の発明の圧電セラミックスを効率良く合理的に製造することができる。

【0010】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。

【0011】（実施例1）原料粉末として PbO 、 $SrCO_3$ 、 MgO 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 を用い、組成は $Pb_xSr_{1-x}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})xTi_yZr_zO_3$ になるようにし、高濃度でも水素イオン濃度が低下しない効果のある有機系の分散剤及び純水を加えスラリーとし、媒体攪拌ミルを用い反応性を高め

るべく混合粉砕を行った。このときのスラリーのpH値は8.6であった。混合粉砕後の平均粒径は各組成とも $0.3\mu m$ 以下なるようにした。得られた混合粉を $880^\circ C$ で2時間仮焼した。とくに組成が $Pb_{0.9}Sr_{0.1}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.255}Ti_{0.38}Zr_{0.365}O_3$ の仮焼粉末を媒体攪拌ミル（アイガーエンジニアリング社製モーターミルM50）を用いて、直径 $0.6mm$ のジルコニア玉石と共に、高濃度でも水素イオン濃度が低下しない効果のある有機系の分散剤及び水を加え、攪拌器の周速を $10m/s$ に設定して、平均粒子径約 $0.2\mu m$ に粉砕したのち、 $120^\circ C$ で乾燥させ焼結前の原料粉末を得た。このときのスラリーのpH値は7.6であった。

【0012】この粉末を有機バインダーと共にまぜ、 $500\mu m$ の篩を通過させて整粒した。この粉体を、金型を用いて直径 $13mm$ 、厚さ約 $1mm$ の円板状の成形体を作製し、これを電気炉で2時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。昇温・降温速度は $300^\circ C/h$ である。なお、比較のため微粉砕せずにした場合の粉体に関しても作製した。

【0013】次に、各々試料の両面にCr-Auの蒸着電極を付与し、その後 $120^\circ C$ のシリコンオイル中で両電極間に $3kV/mm$ の直流電界を30分間印加して分極処理し、圧電素子を得た。この試料について、SEMによる結晶粒径の測定、および圧電特性を測定し、比較した。測定結果を（表1）に示す。

【0014】

【表1】

No.	粉体 粒径 μm	焼成 温度 $^\circ C$	気孔 率 %	ϵ_r / ϵ_o	k_p	d_{31} $\times 10^{-12}$ m/V	平均結 晶粒径 μm	粒径 分布 μm
1	0.2	1175	1.2	5300	0.67	-353	1.5	1~3
2	0.6	1225	3.2	5220	0.66	-342	2.4	1~3
3	1.0	1275	3.8	5340	0.63	-322	3.9	2~6
4	3.2	1300	4.2	5070	0.59	-296	5.1	3~9

【0015】（表1）から明らかなように、本発明のNo.1～No.3の圧電セラミックスは、単一の組成のNo.1とNo.2のいずれの圧電特性に関しても向上が見られる。本発明では、平均粒子径が $0.4\mu m$ 以下の微粉体を用いることにより、 $1200^\circ C$ の低温で焼成でき、微細構造の制御ができたことによって、圧電セラミックスの特性が大きく向上している。微粉砕していない粉体の平均粒子径が $3.0\mu m$ のは、焼成温度が $1290^\circ C$ と高くなり、特性が良くない。

【0016】なお、原料粉を酸化物及び炭酸塩を用いた

が、硝酸塩などのより反応性の期待できる原料粉を用いても同様の効果が期待できてよい。また、組成が $Pb_xSr_{1-x}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})xTi_yZr_zO_3$ で、 $0.200 \leq A \leq 0.500$ 、 $0.200 \leq B \leq 0.400$ 、 $0.100 \leq C \leq 0.500$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.200$ に関しても同様に結晶粒径の制御が特性の向上に有効であった。また、この系に Fe_2O_3 を 0.01 から 0.05 重量%添加したものに関しても結晶粒径と圧電特性に関して同様の結果を示した。

【0017】（実施例2）原料粉末として PbO 、 NiO 、 Nb

205, TiO₂, ZrO₂を用い、組成はPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_zO₃になるようにし、高濃度でも水素イオン濃度が低下しない効果のある有機系の分散剤及び水を加えスラリーとし、媒体攪拌ミルを用い反応性を高めるべく混合粉碎を行った。このときのスラリーのpH値は7.8であった。混合粉碎後の平均粒径は各組成とも0.3μm以下なるようにした。得られた混合粉を900℃で2時間仮焼した。とくに組成がPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.45}Ti_{0.35}Zr_{0.2003}の仮焼粉末を媒体攪拌ミルを用いて、直径0.6mmのジルコニア玉石と共に、有機系の分散剤及び水を加え、平均粒子径約0.4μm以下に粉碎した。これを120℃で乾燥させ焼結前の原料粉末を得た。この粉末を有機

バインダーと共にまぜ、500μmの篩を通過させて整粒した。この粉体を、金型を用いて直径13mm、厚さ約1mmの円板状の成形体を作製し、これを電気炉で2時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。昇温・降温速度は300℃/hである。次に、各々試料の両面にCr-Auの蒸着電極を付与し、その後120℃のシリコンオイル中で両電極間に3kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理し、圧電素子を得た。この試料について、SEMによる結晶粒径の測定、および圧電特性を測定した。測定結果を(表2)に示す。

【0018】

【表2】

No.	粉体 粒径 μm	焼成 温度 ℃	気孔 率 %	ϵ_r / ϵ_0	k_p	d_{31} $\times 10^{-12}$ m/V	平均結 晶粒径 μm	粒径 分布 μm
1	0.2	1200	1.2	5950	0.67	-363	2.1	0.8~2
2	0.6	1250	3.2	8200	0.66	-352	3.3	1~3
3	1.0	1275	3.8	5510	0.62	-332	3.9	2~6
4	3.2	1300	4.2	5190	0.61	-303	4.5	2~10

【0019】(表2)から明らかなように、本発明のNo.1~No.3の圧電セラミックスは、単一の組成のNo.1とNo.2のいずれの圧電特性に関しても向上が見られる。本発明では、平均粒子径が0.4μm以下の微粉体を用いることにより、1200℃の低温で焼成でき、微細構造の制御ができたことによって、圧電セラミックスの特性が大きく向上している。微粉碎していない粉体の平均粒子径が3.0μmのは、焼成温度が1290℃と高くなり、特性が良くない。

【0020】なお、原料粉を酸化物及び炭酸塩を用いたが、硝酸塩などのより反応性の期待できる原料粉を用いても同様の効果が期待できてよい。また、組成がPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_zO₃で、0.200≤A≤0.500、0.200≤B≤0.400、0.100≤C≤0.5

00、0.005≤x≤0.200に関しても同様に結晶粒径の制御が特性の向上に有効であった。また、この系にFe₂O₃を0.01から0.05重量%添加したのものに関しても結晶粒径と圧電特性に関して同様の結果を示した。

【0021】

【発明の効果】以上の実施例から明らかなように、本発明の構成の圧電セラミックスでは、媒体攪拌ミルによる微粉碎により焼成温度を低下させ微細構造を制御することにより、圧電セラミックスの圧電特性を向上させることができる。アクチュエータ素子としたときの電界-変位特性に効いてくる圧電定数d₃₁等特性を向上させることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 41/22

技術表示箇所

A